

## 明 細 書

### ガスバリア性積層体

### 技術分野

- [0001] 本発明は、ガスバリア性積層体に関し、詳しくは、ガスバリア性、ガスバリア性層の密着性および印刷性に優れたガスバリア性積層体に関する。

### 背景技術

- [0002] 従来より、プラスチックを基材とし、その表面に蒸着法、スパッタリング法、CVD法、イオンプレーティング法により、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化珪素などの無機薄膜を形成したガスバリア性積層体は、水蒸気や酸素などの各種ガスの遮断を必要とする物品の包装用途や、食品や工業用品および医薬品などの変質を防止するための包装用途に於て広く使用されている。これらのガスバリア性積層体は、包装用途以外にも、近年、液晶表示素子、太陽電池、電磁波シールド、タッチパネル、EL用基板、カラーフィルター等で使用する透明導電シートの構成部材として使用されている。更に、上記ガスバリア性積層体は、一般に無機薄膜の濡れ性が良好なために印刷性が良好で、印刷包材としても広く使用されている。
- [0003] 上記のガスバリア性積層体は、無機薄膜のバリア性を向上させるため、薄膜面に各種処理を行なう方法が考案されている。例えば、無機薄膜として珪素酸化物蒸着膜を使用し、当該蒸着膜に水分を吸収させ、熱処理を行なうことによりガスバリア性が向上することが知られている(例えば特許文献1参照)。
- [0004] しかしながら、上記の方法で製造されるガスバリア性積層体は、後の貼合せ工程や印刷工程に於て無機薄膜を擦ったり、製袋加工工程に於て積層体を折曲げる際に無機薄膜に欠陥が生じ、ガスバリア性が低下する問題がある。特に、酸化チタンを顔料とする白インキを使用して印刷を行なった場合、無機薄膜に欠陥が生じる可能性が高く、ガスバリア性が大きく低下することがある。
- [0005] 上記の加工工程による無機薄膜のダメージ防止のため、無機薄膜層の表面に、ガラス転移点40℃以上の樹脂からなる透明プライマー層を設ける方法(例えば特許文献2参照)、水性アンカー層を設ける方法(例えば特許文献3参照)、酸化珪素を含

有する水性樹脂または水性エマルジョンによって形成される層を設ける方法(例えば特許文献4参照)、ガラス転移温度60〜80℃で分子量10000〜20000のポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂またはニトロセルロース樹脂から成るプライマー層を設ける方法(例えば特許文献5参照)、有機高分子と無機微粉末から成る塗工層を設ける方法(例えば特許文献6参照)、および、ウレタン及び／又は塩化ビニル−酢酸ビニル共重合体などの樹脂コート層を設ける方法(例えば特許文献7参照)により、無機薄膜へのダメージを防止する方法が採られている。

[0006] しかしながら、樹脂コート層の表面に印刷インキを塗布して印刷層を設ける場合、印刷インキの溶媒が樹脂コート層を侵してインキが滲んだり、樹脂コート層の濡れ性が悪いことによって印刷インキをはじいてしまう等の問題があり、印刷、特に階調印刷に於ける外観不良が生じる。また、プラスチック基材と無機薄膜との間の密着強度が悪いため、手切れ性が不良となる場合がある。

[0007] 特許文献1:特開平2-299826号公報  
特許文献2:特開平5-269914号公報  
特許文献3:特開平5-309777号公報  
特許文献4:特開平5-9317号公報  
特許文献5:特開平7-137192号公報  
特許文献6:特開平10-71663号公報  
特許文献7:特開2001-270026号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 従って、本発明の目的は、印刷性(特に階調印刷性)に優れ、印刷を施してもガスバリア性が低下せず優れており、レトリート処理を施した際にプラスチック基材と無機薄膜との間の密着性に優れたガスバリア性積層体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは鋭意検討した結果、特定のポリエステル系樹脂を含有する塗工剤を無機薄膜上に塗工してポリエステル系樹脂層を設けることにより、無機薄膜のバリア性、密着性を向上させ、かつ印刷インキ顔料によるダメージを防止し、外観良好とな

る印刷を行うことが出来ることを見出し、本発明に到達した。

- [0010] すなわち、本発明の要旨は、プラスチック基材(A)と、当該プラスチック基材(A)の少なくとも片面に形成された無機薄膜(B)と、当該無機薄膜(B)の表面にポリエステル系樹脂を含有する塗工剤を塗工して形成されるポリエステル系樹脂層(C)とから成るガスバリア性積層体であって、ポリエステル系樹脂のガラス転移温度が50〜70℃、分子量が1500〜15000、且つ水酸基価が10〜60mgKOH/gであり、ガスバリア性積層体の酸素透過度が $5\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 以下で且つ透湿度が $5\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることを特徴とするガスバリア性積層体に存する。

### 発明の効果

- [0011] 本発明のガスバリア性積層体は、印刷性(特に階調印刷性)に優れ、印刷を施してもガスバリア性が低下せず優れており、レトリート処理を施した際にプラスチック基材(A)と無機薄膜(B)との間の密着性に優れており、本発明の工業的価値は高い。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0012] 以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用するプラスチック基材(A)を構成するプラスチックとしては、通常の包装材に使用できるものであれば特に制限はなく、エチレン、プロピレン、ブテン等の単独重合体または共重合体などのポリオレフィン、環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート等のポリエステル、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、共重合ナイロン等のポリアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体部分加水分解物(EVOH)、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート(PC)、ポリビニルブチラール、ポリアリレート、フッ素樹脂、アクリレート樹脂、生分解性樹脂などが例示される。

- [0013] 生分解性樹脂としては、澱粉/ポリカプロラクトン(例えば日本合成社販売の「マスタービーZ」、ポリカプロラクトン(例えばダイセル化学社製「セルグルーン」)、ポリエチレンサクシネート(日本触媒製「ルナーレSE」)、ポリブチレンサクシネート(例えば昭和高分子社製「ビオノーレ1001」)、ポリブチレンサクシネート・アジペート(例えば昭和高分子社製「ビオノーレ3001」)、ポリエステルカーボネート(例えば三菱瓦斯化学社製「ユーパック」)、芳香族ポリエステル(アジピン酸)(例えばBASF社「エコフレック

ス」等が挙げられる。上記の生分解性樹脂は、「マスタービーZ」を除き、化学合成系の樹脂であるが、上記の他には、酢酸セルロース、(例えばダイセル化学社製「セルグリーンPCA」)、化工澱粉(日本コーンスターチ社販売の「コーンボール」)等の天然物利用系の生分解性樹脂などが挙げられる。

[0014] 上記の樹脂の中でも、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、生分解樹脂が好ましい。

[0015] 本発明に於けるプラスチック基材(A)は、前述の原料を使用して成るものであり、未延伸の基材でも、延伸した基材でもよい。また、他のプラスチック基材と積層されていてもよい。かかるプラスチック基材(A)は、薄膜形成生産性の点でフィルム化した基材が好ましく、従来公知の一般的な方法により製造することが出来る。例えば、原料樹脂を押出機に供給して熔融し、環状ダイやTダイにより押出し、急冷することにより実質的に非晶で未配向である未延伸フィルムを製造することが出来る。この未延伸フィルムを一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの従来公知の一般的な方法により、フィルムの長手方向および／または横方向に延伸することにより、少なくとも一軸方向に延伸したフィルムを製造することが出来る。

[0016] 上記プラスチック基材(A)としてのフィルムの厚さは、本発明の積層構造体の基材としての機械強度、可撓性、透明性、用途に応じて決定されるが、通常5〜500  $\mu$ m、好ましくは10〜200  $\mu$ mの範囲に選択される。また、フィルムの幅や長さには特に制限はなく、用途に応じて選適宜択することが出来る。

[0017] プラスチック基材(A)上には無機薄膜(B)を形成させるが、無機薄膜(B)とプラスチック基材(A)との密着性向上のため、プラスチック基材(A)上にアンカーコート層を設けることが好ましい。アンカーコート層は、通常アンカーコート剤を含有する塗布液をインラインコーティング又はオフラインコーティング法により塗布することにより形成される。アンカーコート剤としては、溶剤性または水溶性のポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ビニルアルコール樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂およびアルキルチタネート等が例示され、これらは2

種以上併用してもよい。中でも、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂およびオキサゾリン基含有樹脂が好ましい。

- [0018] 上記アンカーコート層の厚さは、通常0.005〜5 $\mu$ m、好ましくは0.01〜1 $\mu$ mである。アンカーコート層の厚さが5 $\mu$ mを超える場合、滑り性が悪くなり、アンカーコート層の内部応力により基材フィルム又はシートから剥離し易くなり、0.005 $\mu$ m未満の場合、アンカーコート層の厚さが均一とならない可能性がある。また、フィルムへのアンカーコート剤を含有する塗布液の塗布性、接着性を改良するため、塗布前に基材フィルムの表面に化学処理、放電処理などを施してもよい。
- [0019] プラスチック基材(A)の上に形成する無機薄膜(B)を構成する無機物質としては、珪素、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、錫、ニッケル、チタン及び炭素、ならびに、これらの酸化物、炭化物、窒化物およびこれらの混合物が例示され、好ましくは酸化珪素、酸化アルミニウム、ダイヤモンド状炭素である。特に、酸化珪素は、本発明における熱処理の効果が顕著であること、透明性が良好であること、及び、高いガスバリア性が安定に維持できる点から特に好ましい。
- [0020] 無機薄膜(B)の形成方法としては特に制限はなく、蒸着法、コーティング法などが採用できるが、ガスバリア性の高い均一な薄膜が得られるという点で蒸着法が好ましい。蒸着法としては、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等の物理的蒸着法およびCVD等の化学的蒸着法が採用できる。無機薄膜(B)の厚さは、通常0.1〜500nm、好ましくは0.5〜40nmである。無機薄膜(B)の厚さが0.1nm未満では十分なガスバリア性が得られ難く、500nmを超えると無機薄膜(B)に亀裂や剥離が発生したり、透明性が悪くなる。
- [0021] 無機薄膜(B)の表面に設けられるポリエステル系樹脂層(C)は、ガラス転移温度が50〜70℃、分子量が1500〜15000及び水酸基価が10〜60mgKOH/gであるポリエステル系樹脂を含有する塗工剤を塗工して形成される。上記の特性を有するポリエステル系樹脂を使用することによりガスバリア性および印刷性が向上する。ポリエステル樹脂を構成する多価カルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オルトフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジ

メチルフタル酸などが、多価アルコール成分としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジプロピレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ビスフェノールA等が例示される。COOH基量に対しOH基量が過剰な状態で上記の多価カルボン酸成分と多価アルコール成分とを反応させることにより、上記の性質を有するポリエステルを得ることができる。例えば、フタル酸、テレフタル酸、エチレングリコール及びネオペンチルグリコールを混合し、反応させることにより、重量平均分子量8000、水酸基価16、ガラス転移温度62℃のポリエステルが得られる。

[0022] ポリエステル系樹脂のガラス転移温度が50℃未満の場合は、熱安定性が劣るためにポリエステル系樹脂が収縮し、ガスバリア性が低下したり、保管時にブロッキングを起し、ガスバリア性の低下や塗工面の荒れが生じる。ガラス転移温度が70℃を超える場合は、ポリエステル系樹脂層(C)と無機薄膜(B)との密着性が低下する。ポリエステル系樹脂のガラス転移温度は、好ましくは55〜65℃である。

[0023] ポリエステル系樹脂の分子量が低い程ガスバリア性が向上するが、1500未満の場合は塗膜が脆くなるために保護層としての性能が得られない。また、分子量が1500を越える場合、ポリイソシアネート等を使用して架橋を行なっても架橋点が少なく架橋密度が高くないため、印刷インキに溶解または膨潤し、印刷外観が悪化する。ポリエステル系樹脂の分子量は、好ましくは1500〜10000、より好ましくは5000〜8000である。

[0024] ポリエステル系樹脂の水酸基価が10未満の場合、ポリイソシアネート等を使用して架橋を行なっても架橋点が少なく架橋密度が高くないため、印刷インキに溶解または膨潤し、且つガスバリア性が低下する。一方、水酸基価が60を超える場合、架橋点が多く架橋密度が高くなり過ぎ、ポリエステル系樹脂層(C)が硬く伸びの無い被膜となり、ポリエステル系樹脂の硬化応力が大きくなる。そのため、ガスバリア性が低下し、ポリエステル系樹脂層(C)と無機薄膜(B)との密着性が低下する。ポリエステル系樹脂の水酸基価は、好ましくは15〜50、より好ましくは15〜30である。

[0025] ポリエステル系樹脂を含有する塗工剤は、上記ポリエステル樹脂を有機溶剤に溶解して調整する。また、使用時には、硬化剤としてポリイソシアネートを添加することが

好ましい。塗工剤中のポリエステル樹脂の濃度は、通常20〜50重量%である。有機溶剤としては、上記ポリエステル樹脂を溶解することが可能であれば特に限定されず、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類などが例示され、これらは2種以上混合して使用してもよい。中でも、トルエンとメチルエチルケトンとの混合溶剤が好ましい。

[0026] ポリエステル系樹脂を含有する塗工剤には、印刷インキの塗布性およびガスバリア性の向上の目的で、流動パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、天然パラフィン、合成パラフィン、ポリエチレン等の脂肪族炭化水素系化合物；ステアリン酸、ラウリン酸、ヒドロキシステアリン酸、硬化ひまし油などの脂肪酸系化合物；ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ベヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、オキシステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスベヘニン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等の脂肪酸アミド系化合物；ステアリン酸鉛、ステアリン酸カルシウム、ヒドロキシステアリン酸カルシウム等の炭素数12〜30の脂肪酸金属塩；グリセリン脂肪酸エステル、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、ソルビタン脂肪酸エステル等の多価アルコールの脂肪酸(部分)エステル系化合物、ステアリン酸ブチルエステル、モンタンワックス等の長鎖エステルワックス等の脂肪酸エステル系化合物；および、これらを複合した複合化合物の群から選択される1種以上を添加することが好ましい。

[0027] 上記塗工剤に添加する化合物の中でも、脂肪酸系化合物、脂肪酸アミド系化合物および脂肪酸エステル系化合物が好ましく、より好ましくは脂肪酸アミド系化合物である。塗工剤に添加する化合物の配合量は、ポリエステル系樹脂の固形分100重量部に対し、通常0.05〜20重量部、好ましくは0.1〜10重量部である。添加量が0.05重量部未満の場合、ガスバリア性の向上効果が少なく、印刷外観は低下することがあり、20重量部を超える場合、ポリエステル系樹脂層(C)と無機薄膜(B)との密着性が低下することがある。

- [0028] ポリエステル系樹脂を含有する塗工剤に添加するポリイソシアネートとしては、従来公知の架橋剤として知られているポリイソシアネートの何れも使用でき、特に限定されないが、1分子中に活性イソシアネート基が3個以上存在し、イソシアネート基の量が12重量%以上(固形分換算)であるポリイソシアネートが好適に使用される。具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネートが例示され、市販品としては、日本ポリウレタン製「コロネートL」が例示される。ポリイソシアネートの使用量は、通常、ポリエステル系樹脂水酸基当量の0.8〜1.5倍程度である。ポリイソシアネートの使用量がポリエステル系樹脂水酸基当量の0.8未満の場合イソシアネート基が不足し、十分な架橋密度を有するポリエステル系樹脂層(C)が得られず、印刷インキの溶剤に対する耐溶剤性が不十分となり、1.5を超えた場合、イソシアネート基が過剰となり、形成されるポリエステル系樹脂層(C)が硬くなり、柔軟性が損われる。
- [0029] 更に、ポリエステル系樹脂には、無機薄膜(B)との密着性を向上させるために、シランカップリング剤を添加することが好ましく、その使用量は、通常0.01〜5重量%、好ましくは0.1〜3重量%である。また、ポリエステル系樹脂には、帯電防止剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤、可塑剤、フィラー、着色剤、安定剤、消泡剤、架橋剤、耐ブロッキング剤、酸化防止剤などの公知の添加剤を添加することが出来る。
- [0030] ポリエステル系樹脂層(C)の厚さは、通常0.05〜5 $\mu$ m、好ましくは0.1〜2 $\mu$ mである。ポリエステル系樹脂層(C)の厚さが0.05 $\mu$ m未満の場合、印刷による無機薄膜(B)のダメージを防ぐことが出来ず、5 $\mu$ mを超えた場合、印刷インキの転写性が悪化する。
- [0031] 本発明のガスバリア積層体の酸素透過度は、5cc/m<sup>2</sup>/day/atm以下、好ましくは3cc/m<sup>2</sup>/day/atm以下であり、下限は通常0.01cc/m<sup>2</sup>/day/atm以上である。また、本発明のガスバリア積層体の透湿度は5g/m<sup>2</sup>/day以下、好ましくは3g/m<sup>2</sup>/day以下であり、下限は通常0.01g/m<sup>2</sup>/day



以上である。

- [0032] 本発明のガスバリア性積層体は、ポリエステル系樹脂層(C)上に印刷層を形成し、更に、他のプラスチック基材や紙基材を積層することが可能である。印刷層を形成する印刷インクとしては、水性および溶媒系の樹脂含有印刷インクが使用できる。ここで、印刷インクに使用される樹脂としては、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル共重合樹脂およびこれらの混合物が例示される。更に、印刷インクに、帯電防止剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、フィラー、着色剤、安定剤、潤滑剤、消泡剤、架橋剤、耐ブロッキング剤、酸化防止剤などの公知の添加剤を添加してもよい。
- [0033] 印刷層を設けるための印刷方法としては、特に限定されず、オフセット印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法などの公知の印刷方法が使用できる。印刷後の溶媒の乾燥には、熱風乾燥、熱ロール乾燥、赤外線乾燥など公知の乾燥方法が使用できる。
- [0034] 印刷層の上に積層する他のプラスチック基材に、ヒートシールが可能な樹脂を使用することにより、ヒートシールが可能となり、種々の容器、特にレトルト用容器として使用できる。すなわち、プラスチック基材(A)/無機薄膜(B)/ポリエステル系樹脂層(C)/印刷層/ヒートシールが可能な他のプラスチック基材(ヒートシール層)の構成を有する積層体(以降、ガスバリア性フィルムと称す)において、ヒートシールが可能な他のプラスチック基材を(レトルト用)容器の内側層として使用することにより、優れたガスバリア性を有する(レトルト用)容器を得ることが出来る。
- [0035] また、印刷層とヒートシール層との間に紙またはプラスチックフィルムを少なくとも1層以上積層してもよい。プラスチックフィルムとしては、プラスチック基材(A)を構成するプラスチックから成るフィルムが使用できる。中でも、十分な積層体の剛性および強度を得る観点から、紙、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂および生分解性樹脂が好ましい。
- [0036] 上記ヒートシールが可能な樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂、アイオノマー樹脂、EAA樹脂、EMAA樹脂、EMA樹脂、EMMA樹脂、EEA樹脂、生分解樹脂などの公知の樹脂が例示される。印

刷層へのヒートシール層の積層方法としては、接着剤を使用するドライラミネート法や接着性樹脂を使用する押出ラミネート法が採用できる。

[0037] 本発明のガスバリア積層体に印刷層およびヒートシール層を積層したガスバリアフィルム<sup>1</sup>の酸素透過度は、通常 $3\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 以下、好ましくは $1\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 以下であり、下限は通常 $0.01\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 以上である。なお、本発明のガスバリア積層体(プラスチック基材(A)/無機薄膜(B)/ポリエステル系樹脂層(C)の構成)の酸素透過度は、上述の様に $5\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 以下であり、これらのガスバリア積層体およびガスバリア性フィルムは、高ガスバリア性フィルムの範疇のものである。本発明のガスバリア性積層体およびガスバリア性フィルムは、所謂レトルト処理と呼ばれる条件下で加圧熱水処理を行っても、ガスバリア性の低下が少ないという特徴を有する。特に、本発明のガスバリア性積層体に加熱処理を施すことにより、上記特性を効果的に付与することが出来る。

[0038] 具体的には、プラスチック基材(A)に無機薄膜(B)を積層し、加熱処理を行った後、ポリエステル系樹脂層(C)を積層して本発明のガスバリア性積層体を得た後、更に、プラスチックフィルム(好ましくはポリプロピレンフィルム)を積層し、ガスバリア性フィルムとする。得られたガスバリア性フィルムに対して $120^\circ\text{C}$ 、30分の加圧熱水処理を行った場合、加圧熱水処理前後のガスバリア性フィルムの酸素透過度の比(処理後/処理前)は、通常5以下、好ましくは4以下であり、下限は通常1以上である。ガスバリア性フィルムの加圧熱水処理後の酸素透過度は、通常 $7\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 以下、好ましくは $5\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 以下、更に好ましくは $3\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 以下である。

[0039] また、プラスチック基材(A)に無機薄膜(B)及びポリエステル系樹脂層(C)を積層して本発明のガスバリア性積層体を得た後、更に、プラスチックフィルムを積層し、加熱処理を行なって、ガスバリア性フィルムとする。得られたガスバリア性フィルムに対して $120^\circ\text{C}$ 、30分の加圧熱水処理を行った場合、加圧熱水処理前後のガスバリア性フィルムの酸素透過度の比(処理後/処理前)は、通常5以下、好ましくは4以下であり、下限は通常1以上である。ガスバリア性フィルムの加圧熱水処理後の酸素透過度は、通常 $7\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 以下、好ましくは $5\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 以下、更に好

ましくは $3\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 以下である。

[0040] 上記加熱処理は、通常ガスバリア性フィルムの状態またはガスバリア性積層体の状態で行う。ガスバリア性フィルムとしてから加熱処理する方法の場合、ガスバリア性フィルムを袋、容器などへ二次加工してから加熱処理する方法、当該二次加工品に内容物を入れてから加熱処理する方法の何れも採用できる。加熱処理は、ガスバリア性フィルムやガスバリア性積層体を構成する要素の種類や厚さ等により条件が異なるが、必要な時間、必要な温度に保てる方法であれば特に限定されない。例えば、必要な温度に設定したオープンや恒温槽で保管する方法、熱風を吹きつける方法、赤外線ヒーターで加熱する方法、ランプで光を照射する方法、熱ロールや熱板と接触させて直接的に熱を付与する方法、マイクロ波を照射する方法などが例示される。また、取り扱いが容易な大きさにフィルムを切断してから加熱処理しても、フィルムロールのままに加熱処理してもよい。更に、必要な時間と温度が得られるのであれば、コーター、スリッター等のフィルム製造装置の一部に加熱装置を組み込み、製造過程で加熱処理を行なってもよい。

[0041] 上記加熱処理の処理温度は、通常 $60^{\circ}\text{C}$ 以上で、且つ使用するプラスチック基材(A)及びプラスチックフィルムの融点以下の温度であれば特に限定されず、下限は好ましくは $70^{\circ}\text{C}$ 、上限は通常 $200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $160^{\circ}\text{C}$ である。処理温度が $60^{\circ}\text{C}$ 未満の場合、熱処理の効果が発現するのに必要な処理時間が極端に長くなり現実的でない。加熱処理の時間は、処理温度が高くなるほど短くなる傾向にある。処理温度が高い場合、ガスバリア性フィルム又はガスバリア性積層体の構成要素が熱分解してガスバリア性が低下する恐れがあるので、処理時間を短くすることが好ましい。加熱処理条件としては、例えば、処理温度が $60^{\circ}\text{C}$ の場合、処理時間は3日から6月程度、処理温度が $80^{\circ}\text{C}$ の場合、処理時間3時間から10日程度、処理温度が $120^{\circ}\text{C}$ の場合、処理時間1時間から1日程度、処理温度が $150^{\circ}\text{C}$ の場合、処理時間3〜60分程度であるが、これらは単なる目安であって、ガスバリア性フィルムやガスバリア性積層体を構成する要素の種類や厚さ等により異なる。

[0042] 本発明のガスバリア性積層体およびガスバリア性フィルムにおいて、 $120^{\circ}\text{C}$ 、30分の加圧熱水処理後におけるプラスチック基材(A)と無機薄膜(B)との密着強度は、

上記熱処理の有無に拘わらず、通常100g/15mm以上、好ましくは200g/15mm以上である。なお、上記熱処理を行わない場合は、アンカーコート層を設けることにより上記と同様の密着強度が達成される。また、本発明のガスバリア性積層体に印刷層およびヒートシール層を設けた積層体およびフィルムにおいて、120℃、30分の加圧熱水処理後における印刷層とポリエステル樹脂層との密着強度は、通常100g/15mm以上、好ましくは200g/15mm以上である。更に、本発明のガスバリア性積層体およびガスバリア性フィルムの加圧熱水処理前後の収縮率は、通常3%以下、好ましくは2%以下である。

### 実施例

[0043] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。以下の実施例に於て使用した測定方法を以下に記す。

[0044] (1) 酸素透過度 ( $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ ):

ASTM-D3985に準拠して、酸素透過率測定装置(モダンコントロール社製「OX-TRAN100」)を使用し、温度25℃、相対湿度80%の条件下で測定した。

[0045] (2) 透湿度 ( $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ):

ASTM-F1249に準拠して、透湿度測定装置(モダンコントロール社製「Permatran-W1」)を使用し、温度40℃、相対湿度90%の条件下で測定した。

[0046] (3) 密着強度:

プラスチック基材/表面改質層/酸化珪素薄膜/ポリエステル樹脂塗工層/印刷層/接着剤層/ポリプロピレンフィルム(他のプラスチックフィルム)の積層体から成り、幅15mm、長さ100mmの短冊状フィルムであって、積層体の調製時(ラミネート時)に、長さ方向の1/2の部分(すなわち、幅15mm、長さ50mmの部分)に離型紙から成るスペーサーを介在させて接着剤層の不存在領域を形成して成る短冊状フィルムを試料フィルムとして使用した。そして、接着剤層の不存在領域側から、プラスチック基材/表面改質層/酸化珪素薄膜/ポリエステル樹脂塗工層/印刷層側(A側)とポリプロピレンフィルム(他のプラスチックフィルム)側(B側)とから剥離するT型剥離

試験を行った。すなわち、23℃50%RHの環境下、オートグラフ(JIS K 7127に準じる試験装置、島津製作所社製「DSS-100」)の固定掴み具と可動掴み具とに上記のA側とB側の夫々の端部を掴み、掴み具間距離60mmで取り付け、引っ張り速度300mm/minで可動掴み具を30mm移動させ、この間にひずみ計に記録させた引張荷重の波状曲線から中心線の値を求め、試験片3本における平均値を求めた。

[0047] (4)階調印刷性:

印刷インキとして大日精化製「NTハイラミック」を使用し、印刷機として富士機械工業社製「FE-185」を使用し、印刷速度100m/分で、黒、藍、赤、黄色、白の5色から成る印刷模様(網点)をポリエステル樹脂層に形成し、印刷模様の網点の濃度再現性を見て階調印刷性を評価した。評価基準は以下の表1に示す通りである。

[0048] [表1]

- ◎: ポリエステル樹脂層無しと同等の網点の広がりである。
- : ポリエステル樹脂層無しよりは劣るが網点の広がりは大い。
- △: 網点の広がりが小さく見かけ濃度低下が大い。
- ×: 網点の広がり無し。

[0049] (5)耐ブロッキング性:

ポリエステル樹脂が塗工されたガスバリア性積層体を800mm幅4000mに巻取り、ゴム硬度計での測定値が92度のロールにした。このロールを50℃で1ヶ月保管した後スリッターで巻出し、耐ブロッキング性の評価を行なった。評価基準は以下の表2に示す通りである。

[0050] [表2]

- ◎: 剥離音の発生が無く、剥離帯電無し。
- : 剥離音の発生が無く、剥離帯電やや有り。
- △: 剥離音がやや発生し、剥離帯電有り。
- ×: 剥離音の発生が有り、剥離帯電激しく有り。

[0051] <水性アクリル樹脂の製造>:

アクリル酸エチル40重量部、メタクリル酸メチル30重量部、メタクリル酸20重量部、グリシジルメタクリレート10重量部の混合物をエチルアルコール中で溶液重合し、重

合後に水を加えつつ加熱し、エチルアルコールを除去した。アンモニア水でpH7.5に調節し、水性アクリル系樹脂塗料を得た。

[0052] <水性ポリウレタン樹脂の製造>:

まず、テレフタル酸664部、イソフタル酸631部、1,4-ブタンジオール472部、ネオペンチルグリコール447部からなるポリエステルポリオールを得た。次いで、得られたポリエステルポリオールに、アジピン酸321部、ジメチロールプロピオン酸268部を加え、ペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオールAを得た。更に、得られたポリエステルポリオールA1880部にヘキサメチレンジイソシアネート160部を加えて水性ポリウレタン系樹脂水性塗料を得た。

[0053] 実施例1:

ポリエチレンテレフタレート(以下PETと略す、IV:0.65、三菱化学社製「ノバペックス」)を通常の方法で熔融押出してシートを形成し、延伸温度95℃、延伸比3.3で長手方向に延伸した後、オキサゾリン基含有ポリマー(日本触媒社製「エポクロスWS-500」)60重量%、水性アクリル樹脂20重量%、水性ポリウレタン樹脂20重量%の混合樹脂から成る水性塗布液(樹脂含量5%)をインラインコーティング法により塗布し、延伸温度110℃、延伸比3.3で横方向に延伸することにより、二軸延伸PETフィルムを得た。フィルムの総厚さは12 $\mu$ mで、上記混合樹脂より成る表面改質層の厚さは0.1 $\mu$ mであった。次に、表面改質層上に真空蒸着装置を使用して珪素酸化物(SiO<sub>x</sub>)を高周波加熱方式で蒸着させ、蒸着層SiO<sub>x</sub>厚みが約10nmの酸化珪素薄膜を形成した。酸化珪素薄膜を有するPETフィルムの酸素透過度は2.3(cc/m<sup>2</sup>・24h・atm)、透湿度は5.4(g/m<sup>2</sup>・24h)であった。

[0054] 次いで、トルエン39重量部およびメチルエチルケトン39重量部から成る混合溶媒にガラス転移温度55℃、分子量8000、水酸基化15mgのポリエステル樹脂(テレフタル酸、イソフタル酸、エチレングリコール及びネオペンチルグリコールを主構成単位とするポリエステル)20重量部およびステアリン酸アミド2重量部を溶解し、更に、ポリエステル樹脂の水酸基化当量に対して1.2倍の量のポリイソシアネート(日本ポリウレタン社製「コロメートL」)を加えて塗工剤を調製した。得られた塗工剤を上記PETフィルムの珪素酸化物薄膜面に塗工し、100℃で60秒乾燥し、厚さ0.5 $\mu$ mの塗膜を

形成し、ガスバリア性積層体を得た。得られた積層体について耐ブロッキング性および酸素透過度の評価を行なった。このガスバリア性積層体の酸素透過度は $1.2(\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm})$ で、透湿度は $1.4(\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ であった。

[0055] 得られたガスバリア性積層体に対し、階調印刷性について評価した。更に、階調印刷性を評価したガスバリア性積層体(印刷層を有する)の印刷層上に、ウレタン系接着剤(東

洋モートン社製接着剤「AD-900」と「CAT-RT85」を10:1.5の割合で配合)を塗布・乾燥して、厚さ $4\mu\text{m}$ の接着樹脂層を形成した。この接着樹脂層上に、厚さ $50\mu\text{m}$ の未延伸ポリプロピレンフィルム(東レ合成フィルム社製「トレファンNO ZK-93K」)を積層し、PETフィルム/表面改質層/酸化珪素薄膜/ポリエステル樹脂塗工層/印刷層/接着樹脂層/ポリプロピレンフィルムの構成を有するガスバリア性フィルムを得た。得られたガスバリア性フィルムを $40^\circ\text{C}$ で3日間エージングした後、酸素透過度および密着強度の評価に使用した。このガスバリア性フィルムのインキ密着強度は $320\text{g}/15\text{mm}$ であった。

[0056] 次いで、ガスバリア性フィルムをオートクレーブ中で $120^\circ\text{C}$ 、30分の加圧熱水処理を施し、処理前後に於て酸素透過度および密着強度測定を行い、比較した。結果を表3に示す。

[0057] 実施例2:

実施例1に於て、ポリエステル樹脂塗工層に使用するポリエステル樹脂をガラス転移温度 $63^\circ\text{C}$ 、分子量2000、水酸基化60mgのポリエステル樹脂(テレフタル酸、イソフタル酸、エチレングリコール及びネオペンチルグリコールを主構成単位とするポリエステル)に変更した以外は、実施例1と同様にガスバリア性積層体およびガスバリア性フィルムを作成し、評価した。結果を表3に示す。

[0058] 実施例3:

実施例1に於て、ポリイソシアネートの添加量をポリエステル樹脂の水酸基化当量に対して0.8倍水酸基価当量に変更した以外は、実施例1と同様にガスバリア性積層体およびガスバリア性フィルムを作成し、評価した。結果を表3に示す。

[0059] 実施例4:

実施例1に於て、ポリエステル樹脂塗工剤にシリカ粒子(平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、日本触媒社製「シーホスター」)0.5重量部とシランカップリング剤(東レ・ダウコーニング・シリコン社製「SH6040」)1重量部を添加した以外は、実施例1と同様にガスバリア性積層体およびガスバリア性フィルムを作成し、評価した。結果を表3に示す。

[0060] 比較例1:

実施例に於て、ポリエステル樹脂塗工剤を塗工しなかった以外は、実施例1と同様にガスバリア性積層体およびガスバリア性フィルムを作成し、評価した。結果を表3に示す。

[0061] 比較例2:

実施例1に於て、ポリエステル樹脂塗工層に使用するポリエステル樹脂をガラス転移温度 $65^{\circ}\text{C}$ 、分子量18000、水酸基化4mgのポリエステル樹脂(テレフタル酸、イソフタル酸、エチレングリコール及びネオペンチルグリコールを主構成単位とするポリエステル)に変更し、更に、ポリイソシアネートの添加を省略した以外は、実施例1と同様にガスバリア性積層体およびガスバリア性フィルムを作成し、評価した。結果を表3に示す。

[0062] 比較例3:

実施例1に於て、ポリエステル樹脂塗工層に使用するポリエステル樹脂をガラス転移温度 $65^{\circ}\text{C}$ 、分子量18000、水酸基化4mgのポリエステル樹脂(テレフタル酸、イソフタル酸、エチレングリコール及びネオペンチルグリコールを主構成単位とするポリエステル)に変更した以外は、実施例1と同様にガスバリア性積層体およびガスバリア性フィルムを作成し、評価した。結果を表3に示す。

[0063] 比較例4:

実施例1に於て、ポリエステル樹脂塗工層に使用するポリエステル樹脂をガラス転移温度 $77^{\circ}\text{C}$ 、分子量20000、水酸基化7mgのポリエステル樹脂(テレフタル酸、イソフタル酸、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール及びビスフェノールAを主構成単位とするポリエステル)に変更した以外は、実施例1と同様にガスバリア性積層体およびガスバリア性フィルムを作成し、評価した。結果を表3に示す。

[0064] 比較例5:



実施例1に於て、ポリエステル樹脂塗工層に使用するポリエステル樹脂をガラス転移温度65℃、分子量1000、水酸基化100mgのポリエステル樹脂(テレフタル酸、イソフタル酸、エチレングリコール及びネオペンチルグリコールを主構成単位とするポリエステル)に変更した以外は、実施例1と同様にガスバリア性積層体およびガスバリア性フィルムを作成し、評価した。結果を表3に示す。

[0065] 比較例6:

実施例1に於て、ポリエステル樹脂塗工層に使用するポリエステル樹脂をガラス転移温度45℃、分子量10000、水酸基化20mgのポリエステル樹脂(テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、エチレングリコール及びペンチルグリコールを主構成単位とするポリエステル)に変更した以外は、実施例1と同様にガスバリア性積層体およびガスバリア性フィルムを作成し、評価した。結果を表3に示す。

[0066] 参考例1:

実施例1に於て、ポリエステル樹脂塗工液にステアリン酸アミドを添加しなかった以外は、実施例1と同様にガスバリア性積層体およびガスバリア性フィルムを作成し、評価した。結果を表3に示す。

[0067] [表3]

	酸素透過度 (cc/m <sup>2</sup> ・24h・atm)		密着強度 (g/15mm)		転写性	耐ブロッ キング性
	熱水 処理前	熱水 処理後	熱水 処理前	熱水 処理後		
実施例 1	1.3	1.5	380	150	○	◎
実施例 2	1.8	2.3	430	180	◎	◎
実施例 3	1.3	1.4	480	200	○	○
実施例 4	1.1	1.3	400	320	○	◎
比較例 1	10.5	27.3	120	50	◎	◎
比較例 2	1.5	2.8	300	80	×	△
比較例 3	2.3	3.2	380	150	△	○
比較例 4	2.6	5.1	180	90	○	○
比較例 5	3.5	7.2	430	180	◎	○
比較例 6	1.8	3.4	400	90	○	×
参考例 1	2.3	5.2	380	180	○	×

## 請求の範囲

- [1] プラスチック基材(A)と、当該プラスチック基材(A)の少なくとも片面に形成された無機薄膜(B)と、当該無機薄膜(B)の表面にポリエステル系樹脂を含有する塗工剤を塗工して形成されるポリエステル系樹脂層(C)とから成るガスバリア性積層体であって、ポリエステル系樹脂のガラス転移温度が50〜70℃、分子量が1500〜15000、且つ水酸基価が10〜60mgKOH/gであり、ガスバリア性積層体の酸素透過度が $5\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 以下で且つ透湿度が $5\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることを特徴とするガスバリア性積層体。
- [2] プラスチック基材(A)が、ポリエステル樹脂、ナイロン樹脂、ポリオレフィン樹脂または生分解性樹脂である請求項1に記載のガスバリア性積層体。
- [3] 塗工剤が、ポリエステル系樹脂100重量部に対し、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド又はこれらの混合物を0.1〜20重量部含有する請求項1又は2に記載のガスバリア性積層体。
- [4] 塗工剤が、硬化剤としてポリイソシアネートを含有する請求項1〜3の何れかに記載のガスバリア性積層体。
- [5] ポリイソシアネートの含有量が、ポリエステル系樹脂の水酸基当量の0.8〜1.5倍である請求項4に記載のガスバリア性積層体。
- [6] 無機薄膜(B)の厚さが0.5〜40nmである請求項1〜5の何れかに記載のガスバリア性積層体。
- [7] 無機薄膜(B)が、酸化珪素、酸化アルミニウム、ダイヤモンド状炭素またはこれらの混合物から成る物理蒸着膜または化学蒸着膜である請求項1〜6の何れかに記載のガスバリア性積層体。
- [8] プラスチック基材(A)と無機薄膜(B)との間にアンカーコート層を有する請求項1〜7の何れかに記載のガスバリア性積層体。
- [9] アンカーコート層が、ポリエステル系樹脂、ウレタン樹脂、アクリル系樹脂およびオキサゾリン基含有樹脂の群から選択される1種以上の樹脂にて形成される請求項8に記載のガスバリア性積層体。
- [10] ポリエステル系樹脂層(C)表面に印刷層を形成し、当該印刷層の表面にヒートシー

ル層を積層した請求項1〜9の何れかに記載のガスバリア性積層体。

- [11] 印刷層とヒートシール層との間に紙またはプラスチックフィルムを少なくとも1層以上積層した請求項10に記載のガスバリア性積層体。
- [12] プラスチック基材(A)又はアンカーコート層を有するプラスチック基材(A)に無機薄膜(B)を設けた後に60℃以上の加熱処理を行い、次いでポリエステル系樹脂を含有する塗工剤を塗工してポリエステル系樹脂層(C)を形成する請求項1〜11の何れかに記載のガスバリア性積層体。
- [13] 120℃で30分間の加圧熱水処理を行った場合、加圧熱水処理前に対する加圧熱水処理後の酸素透過度の比が5以下である請求項1〜12の何れかに記載のガスバリア性積層体。
- [14] 120℃で30分間の加圧熱水処理を行った場合、プラスチック基材(A)又はアンカーコート層を有するプラスチック基材(A)と無機薄膜(B)との間の密着強度が100(g/15mm)以上である請求項1〜13の何れかに記載のガスバリア性積層体。
- [15] 120℃で30分間の加圧熱水処理を行った場合、印刷層とポリエステル系樹脂層との間の密着強度が100(g/15mm)以上である請求項1〜14の何れかに記載のガスバリア性積層体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009111

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B32B9/00, B32B27/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B32B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages.	Relevant to claim No.
A	JP 7-137192 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 30 May, 1995 (30.05.95), Full text (Family: none)	1-15
A	JP 5-269914 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 19 October, 1993 (19.10.93), Full text (Family: none)	1-15
A	JP 10-71663 A (Toyo Metallizing Co., Ltd.), 17 March, 1998 (17.03.98), Full text (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 September, 2004 (16.09.04)

Date of mailing of the international search report  
05 October, 2004 (05.10.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl<sup>7</sup>B32B9/00, B32B27/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl<sup>7</sup>B32B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-137192 A (凸版印刷株式会社) 1995. 0 5. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 5-269914 A (凸版印刷株式会社) 1993. 1 0. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 10-71663 A (東洋メタライジング株式会社) 19 98. 03. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
16.09.2004

国際調査報告の発送日  
05.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
芦原 ゆりか

4S 9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430